

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-275639

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)11月6日

C 08 J 7/16  
7/00

3 0 6

8720-4F  
8720-4F

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 表面改質方法

⑯ 特 願 昭63-105625

⑰ 出 願 昭63(1988)4月28日

⑱ 発 明 者 広 津 敏 博 茨城県つくば市下広岡410-44

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑳ 指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長

## 明 細 書

## 従来の技術

## 1. 発明の名称

表面改質方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 高分子基体表面にプラズマ処理を施したのち、先ずアクリル酸、又はメタクリル酸をグラフト重合させ、次いで塩基性モノマーをグラフト重合させることを特徴とする表面改質方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業用の利用分野

本発明は、汎用高分子成形表面に塩基性モノマーからの重合体を効率的に形成させる表面改質方法に関するものであり、この方法により新たな塩基性の機能表面層が成形できるので分離膜、吸着材、生体適合材料、酵素固定化材料等の作製手段として利用することができる。

グロー放電プラズマ処理により表面選択的に高分子を活性化ののち、モノマーを反応させるプラズマグラフト重合については今日よく知られ、さまざまなモノマー種と高分子基材との組み合わせで反応が検討されている。この方法は、プラズマプロセスにおける表面特異性を利用したものであり、従って高分子基体のバルクとしての特性を最大限生かした形でグラフト重合層による機能化を図ることができることに特徴がある。類似のプロセスで、例えば放射線グラフト重合等の場合には放射線の浸透力が大きいために高分子の内部までグラフト重合層が形成され、それに伴いバルクとしての性質も大いに影響を受けることになる。

このプラズマグラフト重合は、プラズマ処理とモノマーによるグラフト重合という2つのプロセスを経るために、それぞれの段階でさまざまなやり方が可能であり、それによって反応性も異なってくる。

例えば、モノマーは気体状態でも反応させるこ

ともできるし、また一定濃度の溶液としても反応させることもできる。グラフト重合は一般には同じ系内で脱気真空条件下に行うのが効率は高いが、テッ素、アルゴンガス等不活性ガスの雰囲気下にも可能である。さらに、プラズマ処理した高分子基体をあらかじめ酸素、あるいは空気に接触させ、過酸化物を形成させてこれを熱分解したオキシラジカルを経由してグラフト重合を行うこともできる。

このプラズマグラフト重合によって得られた材料は、先に述べたような特徴のために各種分野への応用が図られており、例えば以下のような例がある。

アクリル酸プラズマグラフト重合処理によるポリエステル親水性と防汚性の改善(テキスタイル イングストリイ誌、第91頁、1975年)、同じくアクリル酸によるプラズマグラフト重合処理のち、ナトリウムイオン化によるポリエステルの吸湿性と制電性の改善(繊維学会誌、第43巻、第722頁、1987年)、フッ素系置換アクリル酸エス

テル化物によるプラズマグラフト重合処理ポリエステル染色物の深色化加工(高分子論文集、第38巻、第615頁、1983年)、アクリル酸等親水性モノマーによるプラズマグラフト重合処理による重金属吸着材(日本化学会誌、第831頁、1983年)、ビニルピリジンのグラフト重合後、塩酸4級イオン化処理物によるアニオン系界面活性剤の吸着材(ジャーナル オブ アブライド ポリマー、サイエンス誌、第27巻、第1735頁、1982年)、親水性モノマーのプラズマグラフト重合処理による透水化膜(特開昭第59-160504号)、アクリル酸プラズマグラフト重合処理多孔膜による水-アルコール分離膜(特願昭60-269951号、ジャーナル オブ アブライド ポリマー サイエンス誌、第34巻、第1159頁、1987年)、メタクリル酸プラズマグラフト重合処理多孔膜による水-アルコール分離膜(イングストリアル エンジニアリング ケミカル リサーチ誌、第26巻、第1287頁、1987年)、等。

このように、プラズマグラフト重合はその特徴

を生かしたさまざまな応用分野で新材料開発のための有力な手段として期待が高まっている。

#### 発明が解決しようとする課題

しかしながら、プラズマグラフト重合においてはモノマーによる反応性の差が大きく、ビニルピリジンのような塩基性モノマーは一般に重合性が小さい、塩基性モノマーからの重合素材は、生体適合材料、分離膜材料、等の機能性材料として期待が大きいにもかかわらず、重合性が乏しいためにその応用は極めて制限されていた。応用の拡大を図るためには、重合性を上げることが不可欠の課題であった。

#### 課題を解決するための手段

本発明者らは、この課題を克服すべく種々検討の結果本発明に至った。すなわち、高分子基体表面にプラズマ処理を施したのち、先ずアクリル酸、又はメタクリル酸をグラフト重合させ、あらかじめ酸性の層を形成させておき、これに塩基性モノ

マーを反応させることにより、塩基性グラフト重合層が効率的に形成できることを見出した。

すなわち、本発明は高分子基体表面に塩基性モノマーからのプラズマグラフト重合層を効率的に形成させる表面改質方法を提供するものである。

本発明に適用される高分子基体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ-4-フッ化エチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリアクリロニトリル、セルロースを挙げることができる。

また、これら高分子基体のプラズマによる前処理方法は特に決定されるものではなく、放電プラズマの発生方法としては、数KHz~数十KHzのオーディオ波、13.56MHzのラジオ波、さらに波長の短いGHzオーダーのマイクロ波を利用することができるが、放電の安定的な発生面からはラジオ波の利用が好適である。

プラズマガス源としては、高分子基体を損傷さ

せること<sup>めい</sup>ない気体であればいずれでも差し支えないが、特にヘルウム、アルゴン等の希ガス、チッ素、あるいは高分子基体から生成する残留無機ガスが適当である。

プラズマ処理条件としては、一般には0.01~1.0トールのガス圧の下、5~100ワットのパワーで5秒~10分間が用いられ得るが、0.02~0.2トール、5~20ワット、10秒~2分間の条件がより好適である。

塩基性モノマーのグラフト重合の前処理として、アクリル酸、メタクリル酸のグラフト重合量としては0.01~1.0 mg/cm<sup>2</sup>が適当である。

本発明に適用される塩基性ビニルモノマーとしては、4-、3-および2-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ビニルイミダゾール、N-メチル-2-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチルを挙げることができる。

次に、プラズマグラフト重合について簡単に述べる。この方法は前述のとおり、(1) プラズマ処

理による活性化前処理、(2) ビニルモノマーによるグラフト重合の2つの段階を経て行われる。

まず、プラズマ処理による高分子の表面活性化については良く知られておりであり、例えば、J. R. ホーラン、A. T. ベル編著「プラズマ化学の技術と応用」、ワイリー、ニューヨーク、1974年、等の著書や総説に詳しい。

放電プラズマ中に生成するラジカルやイオン等の高エネルギー活性種は、高分子表面の極く薄い層で反応し、高分子鎖を構成するC-C結合、C-H結合に開裂を生じさせ、高分子ラジカルが形成される。これより引き続きラジカル同志の再結合や脱離反応を経て架橋や不飽和結合が生成する。あるいは酸素等の活性ガスとの反応によって極性基が新たに導入される。

一方、以上の副次的な反応に与ることのなかった高分子ラジカルは、ビニル系モノマーを接触させることによってグラフト重合を開始することができる。すなわち、グラフト重合開始点として利用することができる。

このような<sup>プラズマ</sup>グラフト重合は公知であり、その応用についても繊維や高分子膜の改質を目的としての検討がなされている（例えば、繊維と工業、第41巻、第388頁、1985年、等参照）。

また、グラフト重合性の改善等を目的としてさまざまな工夫が試みられている。例えば、共グラフト重合が挙げられる。例えば2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン<sup>酸</sup>酸やメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチルは単独ではグラフト重合しないが、アクリル酸やアクリルアミド<sup>とも</sup>に混合水溶液として反応させると高い効率でグラフト重合する（日本化学会誌、第831頁、1983年）。

本発明は、塩基性モノマーをグラフト重合させる際に高分子基体表面にあらかじめ酸性の層を設けておき、この上に反応させるものであるが、この方法は塩基性モノマーのグラフト重合効率促進の上で有効である。これは塩基性モノマーが酸性のグラフト基盤表面と相互作用して反応性が向上しているものである。

モノマーのホモ重合においては、類似の挙動は

良く知られるところである。すなわち、ある種のモノマーのラジカル重合において、それと反対の性質の高分子を添加してやると重合の加速を促すことができる（大津著、「ラジカル重合 (1) 素反応論」第100頁、1955年、等）。例えば、4-ビニルピリジンはポリ<sup>リ</sup>ア<sup>ル</sup>酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸を添加することによって直ちに重合し、4級化した重合体を与える。一方、逆にアクリル酸、メタクリル酸のラジカル重合系にポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリエチレンイミン等の塩基性高分子を加えると重合速度の加速が認められる。これは酸-塩基間で錯体を形成し、モノマーが配列して速やかにラジカル重合が進むようになるためとされている。

これと同じ作用が働いて、本発明の方法によるグラフト重合においても重合性が促進されているものと考えられる。すなわち、あらかじめ形成された酸性グラフト重合層に対して塩基性モノマーが酸-塩基相互作用によって吸着され易く、しかも表面層にはラジカル活性が維持されているので

ブロック的にグラフト重合が進み、グラフト重合性は酸-塩基相互作用による分だけ促進される。

#### 発明の効果

本発明の表面改質方法によれば、高分子基体表面に効率良く塩基性モノマーからのグラフト重合体を形成することができるので、分離膜、吸着材料、イオン交換膜、酸素固定化材料、吸湿・吸水材料等のような一定量以上の層を設けた表面改質機能材料の作成法として用いることができる。

次に本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

6センチメートル四方に切り取ったポリプロピレン多孔フィルム(セルガード2500)を、内径30mm、長さ240mmの反応管の内壁に装着し、0.02トールまで真空排気してこの残留ガスをプラズマ源として用い、プラズマ処理を行った。プラズマ処理は、13.56MHzのラジオ波で誘導結合方式で励気

#### 実施例 2

実施例1と同様の方法で、まずメタクリル酸をグラフト重合させたのち、4-ビニルピリジンをグラフト重合させることにより、正味0.225mg/cdの付加体を得られた。

#### 実施例 3

実施例1と同じ方法でポリプロピレンフィルムをプラズマ処理ののち、アクリル酸をグラフト重合させ、引き続き脱気したメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチルの5%水溶液を加え、60℃にて2時間反応させた。セルガード2400、2500で、それぞれ0.106mg/cd、0.097mg/cdのグラフト重合付加体を得られた。

#### 実施例 4

実施例3と同様の方法であらかじめアクリル酸を用いて処理ののち、メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチルの10%水溶液を加え、60℃にて2時間反応させた。セルガード2400、2500で、それぞれ

する方法で放電を発生させて行った。まず、10ワットの出力下、60秒間のプラズマ照射処理ののち、あらかじめ脱気処理しておいたアクリル酸を気相で導入し、室温で2時間反応させた。反応後、脱気して未反応のアクリル酸を除去し、これに改めて脱気4-ビニルピリジンを導入し、8時間反応させた。十分な真空排気と水洗により非グラフト化物を除去したのち、重量測定の結果、全体で0.825mg/cdの重量増加が認められた。なお、アクリル酸のみの2時間のグラフト重合量は0.48mg/cdであったので、正味0.345mg/cdの4-ビニルピリジンがグラフト重合したことになる。

#### 比較例 1

実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルムを処理したのち、4-ビニルピリジンを単独で8時間反応させたときのグラフト重合量は0.081mg/cdであった。

0.094mg/cd、0.150mg/cdのグラフト重合付加体を得られた。

#### 実施例 5

実施例3と同様の方法であらかじめメタクリル酸を用いて処理ののち、メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチルの5%水溶液を加え、60℃にて2時間反応させた。セルガード2400、2500で、それぞれ0.061mg/cd、0.058mg/cdのグラフト重合付加体を得られた。

## 応用例 1

実施例1で得られたアクリル酸グラフト重合層の上にポリ(4-ビニルピリジン)の重合層を設けた多孔膜を用い、パーペーパレーションの方法により水-エタノール分離について検討を加えた。40℃における結果は次のとおりであり、水の選択分離性を示した。

| 供給EtOH濃度<br>(%) | 透過速度<br>(kg/m <sup>2</sup> h) | 分離係数<br>( $\alpha_{\text{water/ethanol}}$ ) |
|-----------------|-------------------------------|---|
| 0.0             | 0.219                         | —   |
| 17.178          | 0.220                         | 7.510                                       |
| 45.076          | 0.299                         | 9.618                                       |
| 65.832          | 0.301                         | 8.948                                       |
| 88.346          | 0.239                         | 7.223                                       |

## 応用例 2

応用例1のフィルムを、2%塩酸水溶液を用いて室温にて20分間処理ののち、応用例1と同様の方法にて水-エタノール分離について検討を加えた。40℃にておける結果は次のとおりであった。

| 供給EtOH濃度<br>(%) | 透過速度<br>(kg/m <sup>2</sup> h) | 分離係数<br>( $\alpha_{\text{water/ethanol}}$ ) |
|-----------------|-------------------------------|---|
| 0.0             | 1.433                         | —   |
| 17.178          | 0.644                         | 7.209                                       |
| 45.076          | 0.729                         | 4.637                                       |
| 65.832          | 0.729                         | 4.651                                       |
| 88.346          | 0.596                         | 4.254                                       |

酸処理により、選択分離性は幾分低下したが、透過速度が著しく増加している。

特許出願人 工業技術院長

飯塚幸三

指定代理人 工業技術繊維高分子材料研究所長

須田昌男



|  |   |
|--|---|
| <p>89-367670/50 A35 (A18) AGEN 28.04.88<br/>         AGENCY OF IND SCI TECH *JO 1275-639-A<br/>         28.04.88-JP-105625 (06.11.89) C08:07/16<br/>         Surface modification of polymer surfaces by plasma treatment .<br/>         I II wed by graft polymerising acrylic or methacrylic acid<br/>         C89-162991</p>  | <p>A(10-C3C)</p>  |
| <p>Polymer surface modification involves<br/>         (i) applying plasma treatment to the surface of a polymeric base;<br/>         (ii) graft polymsg. acrylic acid or methacrylic acid to the treated surface; and<br/>         (iii) further graft polymsg. basic monomer to the graft polysd. surface.</p> <p><u>USES/ADVANTAGES</u><br/>         The method can be applied for surface modified functional materials with a thick layer, e.g. separation membrane, adsorption material, ion exchange membrane, enzyme fixed material, moisture absorption water absorption material, etc., because the method can form graft polymer from basic monomer efficiently on the surface of a polymeric base body.</p> | <p><u>EXAMPLES</u><br/>         The polymeric base body is e.g. of polyethylene, polypropylene, polystyrene, PVC, polyvinylidene chloride, polyvinylidene fluoride, polyethylene tetrafluoride, polyester, Nylon, polybutadiene, natural rubber, polyacrylonitrile, or cellulose.</p> <p>The discharge plasma can be generated using radiowaves subject to stability. Plasma treatment is carried out under gas pressure 0.01-1.0 Torr using helium, argon, nitrogen, etc. with power of 5-100 Watt for 5 sec-10 min.</p> <p>Amt. of graft polysd. acrylic acid or methacrylic acid is 0.01-1.0 mg/cm<sup>2</sup>. The basic vinyl monomer is 4-, 3-, or 2-vinyl pyridine, N-vinyl pyrrolidone, 2-vinyl imidazole, N-methyl-2-vinyl imidazole, N-vinyl imidazole or 2-dimethyl aminoethyl methacrylate. (5ppW57MBDwgNo0/0).</p> <p style="text-align: right;">J01275639-A</p> |